

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-320769

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)12月26日

H 01 M 6/16

C-8424-5H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 有機電解質電池の製造方法

⑯ 特 願 昭63-154184

⑰ 出 願 昭63(1988)6月22日

⑱ 発 明 者 坂 本 秀 夫 宮城県仙台市西多賀5丁目30番1号 セイコー電子部品株式会社社内

⑲ 発 明 者 田 原 謙 介 宮城県仙台市西多賀5丁目30番1号 セイコー電子部品株式会社社内

⑳ 出 願 人 セイコー電子部品株式会社 宮城県仙台市西多賀5丁目30番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 林 敬之助

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

有機電解質電池の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

リチウムを主活物質とする負極と、有機電解質と、正極とから少なくとも成り、電池組立後予備放電を行う有機電解質電池において、予備放電の後、再度正極缶をカシメて二次封口することを特徴とする有機電解質電池の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、リチウムを負極主活物質とし、三酸化ビスマス $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、酸化銅 $\text{CuO}$ 、二酸化マンガン $\text{MnO}_2$ 、硫化第二鉄 $\text{FeS}_2$ 等を正極主活物質とし、電池組立後予備放電を行う有機電解質電池の封口方法に関するものである。

(発明の概要)

本発明は、電池組立後予備放電を行う有機電解

質電池において、予備放電の後、再度正極缶をカシメて二次封口することによって、この種電池の封口性を改善し、経時劣化による内部抵抗の増加や放電容量・放電電圧の低下等の保存特性や耐漏液性を改善し、長期信頼性の高い有機電解質電池を提供するものである。

(従来技術)

従来、この種の電池において、例えばボタン型電池を製造する場合、次の様に作られていた。第1図はボタン型電池の一例を示す断面図である。図において、1は SUSを基体とする板を絞り加工した負極端子を兼ねる負極缶、2は負極でありリチウムシートを打抜き、前記負極缶に圧着したものである。6は SUS製の正極缶であり正極端子を兼ねている。この正極缶内に正極保持リング8と一体に成形し、減圧加熱乾燥されて充分脱水された活物質と導電剤と結着剤とから成る正極5が充填され、その上にセパレータ4(例えばマイクロポラスなポリプロピレンフィルム又はポリプロピレン不織布等)が載置されている。3は正極と

負極間に電解液を保持する含浸材でありポリプロピレン、ポリエチレン等の不織布やスポンジ状フィルムから成る。7はポリプロピレンやポリエチレン等から成るガスケットであり、負極缶1と正極缶6の間に介在し、負極と正極の電気的絶縁性を保つと同時に正極缶の開口縁が内側に折り曲げられ、カシメられることによって電池内容物を密封・封止していた。この様にして電池を組み立てた後、正極合剤中の不純物や導電剤に付着する吸着酸素等によって生じる放電初期の高電圧部分を除去するため、電池を容量の0.1～20%程度予め放電する予備放電を行っていた。

(発明が解決しようとする課題)

上記の様に作られた従来の電池を長期間貯蔵したり、電子ウォッチやICメモリーのバックアップ等の様に数 $\mu$ A前後の平均消費電流で数ヶ月～10年の様に長期に渡って使用する用途に用いたとき、封口部から漏液が発生したり、外部の水分や酸性ガスが電池内に入り負極リチウムを腐食し不動態化するため内部抵抗の増加、作動電圧

の低下、放電容量の低下等々があり機器の正常な動作が阻害されるという問題があった。

(課題を解決するための手段)

本発明者等は、上記の様な問題点を解決するため原因を種々検討した結果、この種の電池を組立後予備放電すると、予備放電前に比べ予備放電後の電池総厚H<sub>1</sub>は少し低下し、一方封口部の正極缶の高さH<sub>2</sub>はほとんど変化がないことが判った。即ち、予備放電によって負極缶の位置が下がり正極缶の高さはほとんど変化しないため、正極缶と負極缶によるガスケットの圧縮がゆるむため封止性が低下することが判った。予備放電によって電池総厚が低下する原因は必ずしも明らかでないが次の様に推定される。

即ち、電池の組立工程において正極缶をカシメて電池内容物を密封、封止する際、電池内の電解液やガスによって内圧が発生し電池総厚を一定の高さに保持する。しかし、これを予備放電すると電池反応による電解液イオンの移動、正極の反応する生成物等により電解液の正極内への拡散が進

- 3 -

み内圧が低下する。このため電池総厚が低下すると考えられる。

本発明は、上記の事実に基づいてなされたものであり、予備放電後再度正極缶をカシメて再封口することを提唱するものである。即ち、正極缶をカシメて封口する工程を、予備放電前の一次封口と、予備放電後の二次封口の少なくとも二段階とし、一次封口時に発生する電池内圧が予備放電によって緩和された後、再封口(二次封口)する様にした。

尚、予備放電の方法は、従来から行われている定抵抗放電、定電流放電、定電圧放電あるいは放電時間によって電流を種々制御する方法等に特に限定されない。

(作用)

上記の様な本発明の方法で作られた電池においては、予備放電によって生じる電池内圧の緩和等による封口のゆるみが、再封口(二次封口)によって補強され、除去されるため、その後の貯蔵や使用(放電)時の電池総厚の低下がほとんどなく、

- 4 -

封口のゆるみがなくなるため、保存特性や耐漏液性が著しく向上する。即ち、貯蔵中や使用中の封口部からの漏液、外部環境からの水分や酸性ガスの浸入による負極リチウムの腐食・不動態化とその結果生じる内部抵抗の増加、作動電圧の低下、自己放電等の経時劣化が著しく改善され、長期信頼性の高い電池を提供することができた。

(実施例)

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

(実施例1)

本実施例では正極活物質として三酸化ビスマス $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を用いて第1図に示す構造のボタン型電池を作製した。図において、1は負極端子を兼ねる負極缶であり、 $\text{Ni-SUS-Ni}$ の3層クラッド板を絞り加工したものである。負極2は厚さ1.4mmのリチウムシートを直径6.2mmに打抜いて上記負極缶内面に圧着したものである。6は $\text{Ni}$ メッキした $\text{SUS}$ 製の正極缶であり、正極端子を兼ねている。この正極缶内に後述の正極5が充填され、その上に

マイクロポーラスなポリプロピレンフィルムから成るセパレータ 4 が設置されている。3 は正極と負極間に電解液を保持する含浸材であり、ポリプロピレンを主要素とする不織布から成る。7 はポリプロピレンを主体とするガスケットであり、負極缶 1 と正極缶 6 の間に介在し、負極と正極の電氣的絶縁性を保つと同時に、正極缶開口縁が内側に折り曲げられ、カシメられることによって、電池内容物を密封・封止している。正極 5 は活物質として三酸化ビスマスと炭素導電剤及びフッ素樹脂から成る結着剤とを、重量比 95.7 : 4 : 0.3 の割合で混合し、断面逆し字状で SUS 製の正極保持リング 8 と共に加圧成形し正極ベレットとした後、100℃で充分真空加熱乾燥したものを用いた。電解液は、プロピレンカーボネートと、1,2-ジメトキシエタンの 1 : 1 混合溶媒に、過塩素酸リチウムを 1 モル/l 溶解したものを用いた。電池の大きさは、外径 9.5 mm、総厚 3.0 mm である。

この様にして電池を組み立てた後、5  $\mu$ A の定電流で正極理論容量の 5 % 相当分の予備放電を行

った。次に二次封口を行い以下の電池を作成した。一次封口で正極缶高さを 2.85 mm とし、その後予備放電した後更に二次封口で正極缶高さ H を 2.80 mm とした電池 A、二次封口で正極缶高さを 2.76 mm とした電池 B、従来例として予備放電前の一次封口だけで正極缶高さを 2.80 mm とし、同様の条件で予備放電を行った電池 C、予備放電前の一次封口だけで正極缶高さを 2.76 mm とし、同様の条件で予備放電を行った電池 D である。

この様にして作成した電池を、温度 60℃ と -10℃ で各 1 時間を 1 サイクルとする熱衝撃で 600 サイクル保存した後の漏液発生率 (n = 50 個)、及び温度 60℃、相対湿度 90% の高温高湿環境下で 100 日間保存した後の -10℃ でのパルス閉路電圧 (n = 20 個) の試験を行った。その評価結果を第 1 表に示す。尚、パルス閉路電圧の測定は、負荷 2 K $\Omega$  の定抵抗でパルス巾 7.8 ms、周期 1 s のパルス放電を 5 回行い最低電圧を測定した。

- 7 -

第 1 表

No.	漏液 (%)	閉路電圧 (V)
A	6	1.14
B	0	1.27
C	100	0.43
D	38	0.95

第 1 表から明らかな様に、同じ正極缶高さ H、迄カシメて封口した電池 A と C 及び B と D では予備放電後二次封口を行った本発明の電池 A、B が耐漏液性、閉路電圧とも著しく優れている。又正極缶高さ (カシメ量) の効果も大きい、本発明の方法による電池 A、B はいずれも、従来の方法による電池 C、D より著しく優れている。

(実施例 2)

本実施例では、正極活物質として酸化銅 CuO と硫化第 2 鉄 FeS<sub>2</sub> の混合物を用いた他は実施例 1 と同様な電池を作製した。即ち、正極は活物質として酸化銅及び硫化第 2 鉄と炭素導電剤及びフッ素樹脂からなる結着剤とを、重量比 63 : 27 : 9.7 : 0.3 の割合で混合し、実施例 1 と同じ正極合剤充

- 8 -

填量で実施例 1 と同じ正極保持リングを用いて正極ベレットを作製した後、実施例 1 と同様な方法で実施例 1 と同様な電池を組み立てた。予備放電を 2.5  $\mu$ A の定電流で正極理論容量の 5 % 相当分を行った後、実施例 1 と同様な方法で電池 A'、B'、C'、D' を作製した。但し、一次封口で正極缶高さを 2.85 mm とし、その後予備放電した後更に二次封口し、正極缶高さをそれぞれ 2.80、2.76 mm とした電池が A'、B' である。C'、D' は従来例で、一次封口だけで正極缶高さをそれぞれ 2.80、2.76 mm とした電池である。この様な電池を、実施例 1 と同様な条件と方法で評価した結果を第 2 表に示す。但し、閉路電圧は 60 日保存後の値である。

第 2 表

No.	漏液 (%)	閉路電圧 (V)
A'	7	1.05
B'	0	1.13
C'	100	0.27
D'	48	0.84

第2表から明らかな様に、実施例1と同じく予備放電後2次封口を行った本発明による電池A、Bは保存特性に優れている。

(実施例3)

本実施例では、正極活物質として二酸化マンガ $\text{MnO}_2$ を用いてコイン型電池を作製した。第2図は本実施例の一例を示すコイン型電池の断面図である。図において、21は負極端子を兼ねる負極缶であり、NiメッキしたSUS板を絞り加工したものである。9は負極集電体でありSUSネットを負極缶内面に溶接したものである。負極22は厚さ0.28mmのリチウムシートを直径15.4mmに打抜いて上記負極缶内面に溶接した負極集電体に圧着したものである。26は外側をNiメッキしたSUS製の正極缶であり、正極端子を兼ねている。24はセパレータでありポリプロピレンを主要素とする不織布から成る。27はポリプロピレンを主体とするガスケットであり、負極缶21と正極缶26の間に介在し、負極と正極の電気的絶縁性を保つと同時に、正極缶開口縁が内側へ折り曲げられ、カシメられること

によって、電池内容物を密封・封止している。正極25は活物質として二酸化マンガ $\text{MnO}_2$ と炭素導電剤とフッ素樹脂から成る結着剤とを、重量比90:8:2の割合で混合し、SUSネットから成る正極集電体10と一体に加圧成形し正極ペレットとした後、150℃で充分真空加熱乾燥したものをを用いた。電解液は、プロピレンカーボネートと、1,2-ジメトキシエタンの1:1混合溶媒に、過塩素酸リチウムを1モル/l溶解したものをを用いた。この様にして電池を組み立てた後、20 $\mu\text{A}$ の定電流で正極理論容量の2%相当分の予備放電を行った。次に二次封口を行い以下の電池を作製した。一次封口で正極缶高さを1.30mmとし、その後予備放電した後、更に二次封口で正極缶高さ $H_1$ を1.26mmとした電池A、二次封口で正極缶高さを1.23mmとした電池B、従来例として予備放電前の一次封口だけで正極缶高さを1.26mmとして同様の条件で予備放電を行った電池C、一次封口だけで正極缶高さを1.23mmとして同様の条件で予備放電を行った電池Dである。電池の大きさは、外径20mm、総厚1.

- 1 1 -

6mmである。この様にして作製した電池を、実施例1と同様な条件と方法で評価した結果を第3表に示す。但し、閉路電圧の測定は負荷抵抗500 $\Omega$ 、測定時間5秒間の最低値である。

第 3 表

No	漏液 (%)	閉路電圧 (V)
A	5	2.35
B	0	2.43
C	96	2.18
D	36	2.27

第3表から明らかな様に、実施例1と同じく予備放電後二次封口を行った本発明による電池A、Bは保存特性が優れている。  
(発明の効果)

以上詳述した様に、本発明は正極缶をカシメて封口する工程を予備放電前の一次封口と予備放電後の二次封口の少なくとも二段階とすることによって、この種電池の封口性能を著しく改良し、漏液や経時劣化等々を著しく改善する等々の優れた効果を有する。

- 1 2 -

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明において実施したボタン型電池の一例を示す断面図、第2図は本発明において実施したコイン型電池の一例を示す断面図である。

- 1, 21 . . . 負極缶
- 2, 22 . . . 負極リチウム
- 3 . . . 含浸材
- 4, 24 . . . セパレータ
- 5, 25 . . . 正極
- 6, 26 . . . 正極缶
- 7 . . . ガスケット
- 8 . . . 正極保持リング
- 9 . . . 負極集電体
- 10 . . . 正極集電体
- $H_1$  . . . 電池総厚
- $H_2$  . . . 正極缶高さ

以上

出願人 セイコー電子部品株式会社  
代理人 弁理士 林 敬之助

